

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000272935 A**

(43) Date of publication of application: **03.10.00**

(51) Int. Cl.

C03C 17/23

(21) Application number: **11084611**

(22) Date of filing: **26.03.99**

(71) Applicant: **NIPPON SHEET GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KAWAZU MITSUHIRO
KINUGAWA KATSUHIKO
TSUJINO TOSHIFUMI**

(54) **PRODUCTION OF COLORED
MEMBRANE-COVERED GLASS MATERIAL, AND
COLORED MEMBRANE-COVERED GLASS
MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a gold fine particle-containing covered glass material having various transmitted tones of colors obtained by regulating plasmon absorption of gold particles while keeping the reflectance of visual light low.

SOLUTION: This method for producing a colored

membrane-covered glass having the low light reflectance of visual light comprises using at least 50 wt.% titanium oxide fine particles based on the amount of a titanium oxide raw material expressed in terms of the titanium oxide in the method for producing the silica-titania-based colored membrane-covered material by coating a covering liquid for a colored membrane containing silicon oxide raw material, titanium oxide raw material and gold fine particle raw material on the surface of a substrate and heating the coated product.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-053368

DERWENT-WEEK: 200107

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Color film coated glass articles for windows of motor vehicles, buildings, has liquid containing silicon oxide, gold microparticle and specific amount of titanium oxide which is coated on base material and heated

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHEET GLASS CO LTD[NIPG]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0084611 (March 26, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000272935 A	October 3, 2000	N/A	011	C03C 017/23

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000272935A	N/A	1999JP-0084611	March 26, 1999

INT-CL (IPC): C03C017/23

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000272935A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Coated glass article has silica-titania group color film comprising coating liquid containing silicon oxide, at least 50 weight percent titanium oxide and gold microparticles which is coated on a base material and heated. The titanium raw material is converted into titanium oxide.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of color film coated glass articles.

USE - For windows of motor vehicles, buildings, mirrors and optical glass products.

ADVANTAGE - The coating glass articles has reddish purple, purple, blue green, permeation color tone. The color film coating glass plate with small visible light reflecting rate is obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: FILM COATING GLASS ARTICLE WINDOW MOTOR VEHICLE BUILD
LIQUID

CONTAIN SILICON OXIDE GOLD MICROPARTICLES SPECIFIC AMOUNT
TITANIUM
OXIDE COATING BASE MATERIAL HEAT

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A03B; L01-L01; L01-L02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-015123

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-272935
(P2000-272935A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 3 C 17/23

識別記号

F I
C 0 3 C 17/23

テ-マコ-ト* (参考)
4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-84611

(22) 出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71) 出願人 000004008
日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(72) 発明者 河津 光宏
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内
(72) 発明者 衣川 勝彦
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内
(74) 代理人 100069084
弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色膜被覆ガラス物品を製造する方法および着色膜被覆ガラス物品

(57) 【要約】

【課題】 可視光反射率を低く保ちながら金微粒子のプラズモン吸収を制御した種々の透過色調を有する金微粒子含有被覆ガラス物品を提供する。

【解決手段】 酸化珪素原料、酸化チタン原料および金微粒子原料を含有する着色膜被覆液を基材表面に塗布し、加熱して、金微粒子を含有するシリカーチタニア系着色膜被覆ガラス物品を製造する方法において、酸化チタンに換算して、前記酸化チタン原料の少なくとも50重量%として酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする、低い可視光反射率を有する着色膜被覆ガラス物品を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化珪素原料、酸化チタン原料および金微粒子原料を含有する着色膜被覆液を基材表面に塗布し、加熱して、金微粒子を含有するシリカーチタニア系着色膜被覆ガラス物品を製造する方法において、酸化チタンに換算して、前記酸化チタン原料の少なくとも50重量%として酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする、低い可視光反射率を有する着色膜被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項2】 前記着色膜被覆液は、重量%で表して、
酸化珪素原料（酸化珪素に換算） 45～93%、
酸化チタン原料（酸化チタンに換算） 3～30%、および

金微粒子原料（金に換算） 6～25%
を主成分として含有する請求項1記載の着色膜被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項3】 前記酸化チタン微粒子の平均粒子径が0.5μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の着色膜被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項4】 前記酸化チタン微粒子の平均粒子径が0.1μm以下であることを特徴とする請求項3記載の着色膜被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項5】 前記着色膜原料液は、酸化珪素原料、酸化チタン微粒子、および金微粒子原料の他に、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化ホウ素、酸化タンタル、および酸化タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種の酸化物の原料を、酸化物に換算して合計で15重量%以下含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の着色膜被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項6】 重量%で表して、
酸化珪素 45～93%、
酸化チタン 3～30%、および
金微粒子 6～25%、
ただし酸化チタン含有量の少なくとも50重量%が酸化チタン微粒子から由来する、を主成分とする組成を有する着色膜が被覆された着色膜被覆ガラス物品

【請求項7】 前記着色膜被覆ガラス物品の膜面の可視光線反射率が10%以下である請求項6記載の着色膜被覆ガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は着色膜被覆ガラス物品、特に自動車などの車両用や建築物の窓や鏡および光学ガラス製品等に適した着色膜被覆ガラス物品を製造する方法および着色膜被覆ガラス物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に貴金属による微粒子分散ガラスを得る方法として、銀の無機塩または銅の無機塩をガラス表面に塗布した後に焼成することにより、無機塩中の銀や銅の微粒子がガラス基板内に浸透し、ガラスをコロイド発色させるイオン交換法がある。また珪素アルコキシドの溶液に金、銀のような金属の塩を溶解させ、これを基材に塗布し熱処理することにより、金属微粒子を含む珪素酸化物の被膜を形成させる方法がある。

【0003】特に、金や銀の微粒子の、表面プラズモンにより着色されたガラスは耐熱性、耐光性に優れており、以前から着色ガラスやフィルターガラスとして利用されてきた。一般に金微粒子の表面プラズモン吸収は微粒子を取り囲む媒体の屈折率に依存し、例えば金微粒子を含有する酸化珪素-酸化チタン系の膜において、膜の屈折率が高い酸化チタンがリッチな膜では青に発色し、膜の屈折率が低い酸化珪素がリッチな膜では赤に発色することが知られている（例えば特開平6-191896）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように膜の屈折率で金微粒子のプラズモン吸収をコントロールする場合、膜の色調は屈折率によって変化していくが、膜の反射率も膜の屈折率が高くなるに従って高くなっていく。ところが例えば自動車用ガラス板等の車両用ガラス板は外観上、可視光反射率が低いことが要求される場合が多く、膜の屈折率を変えて、種々の色調、特に青緑色系の透過色調を実現しようとする場合、膜の可視光反射率の-highことが欠点になる場合があった。本発明者らはこのような問題点に着目し、可視光反射率を低く保ちながら、しかも屈折率をそれほど高くすることなく金微粒子のプラズモン吸収を制御した種々の透過色調を有する金微粒子含有被覆ガラス物品を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、酸化珪素原料、酸化チタン原料および金微粒子原料を含有する着色膜被覆液を基材表面に塗布し、加熱して、金微粒子を含有するシリカーチタニア系着色膜被覆ガラス物品を製造する方法において、酸化チタンに換算して、前記酸化チタン原料の少なくとも50重量%として酸化チタン微粒子を用いることを特徴とする、低い可視光反射率を有する着色膜被覆ガラス物品を製造する方法である。

【0006】本発明における着色膜は、屈折率および耐久性等を考慮して酸化珪素を主成分とするマトリックスの中に酸化チタン微粒子と金の微粒子を分散させた、50～10000nmの膜厚を有するものが用いられる。この着色膜は、それぞれ重量%で表して、酸化珪素45～93%、酸化チタン微粒子3～30%、金 6～25%を主成分として含有することが好ましい。

【0007】上記着色膜および着色膜被覆液の組成の各

成分について以下に説明する。酸化珪素は金微粒子を固定するマトリックス材として必要であり、さらに膜の反射率を押さえる低屈折率材として重要な役割を果たしている。その含有量が少なすぎると膜の反射率が高くなりすぎる。従って、膜中、ならびに着色膜被覆液の金属酸化物および金属成分の合計量中の酸化珪素の含有量は SiO_2 に換算して45~93重量%であり、好ましくは55~90重量%である。

【0008】酸化チタンは、膜の屈折率を高めて膜の透過色調を金微粒子による赤色系から青緑系にシフトさせる成分であるが、それと同時に、膜の屈折率上昇に伴って着色膜被覆ガラス物品の可視光反射率を高める。本発明において着色膜被覆液に含有させる前記酸化チタン原料の1/2以上すなわち50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、最も好ましくは100重量%として酸化チタン微粒子を用いる。前記酸化チタン原料の50重量%未満として、チタンアルコキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンカルボキシレートのようなチタンの有機化合物を用いることができる。

【0009】酸化チタン微粒子は、非微粒子形状の酸化チタンに比して、膜中に同量存在した場合、膜の透過色調を青緑系へシフトする度合いが大きく、しかも着色膜被覆ガラス物品の可視光反射率を高める度合いが小さい。従って非微粒子形状の酸化チタンに比して同量またはそれよりも少量の酸化チタン微粒子を存在させることにより、所望の赤紫~紫~青緑系の透過色調を有し、しかも低い可視光反射率を有する着色膜を得ることができる。

【0010】膜中、ならびに着色膜被覆液の金属化合物合計重量中（金属酸化物および金に換算した合計重量）の酸化チタンの量が多すぎると膜の屈折率が高くなり反射率が高くなりすぎる。従って酸化チタン（微粒子および非微粒子の合計）の含有量は TiO_2 に換算して3~30重量%が好ましく、より好ましくは5~25重量%である。酸化チタン微粒子の粒径はあまり大きすぎると光の散乱により膜の透明性が失われるので平均粒子径0.5 μm 以下で1nm以上が好ましく、より好ましくは平均粒子径100nm以下で3nm以上である。なお、酸化チタン微粒子の形ではないチタン化合物は膜の透過色調を青緑系にシフトすることができるが、微粒子の形の酸化チタンに比して、青緑系にシフトする度合いが小さく、しかも着色膜被覆物品の可視光反射率を高める度合いが大きいので、上述のチタンの有機化合物は、前記酸化チタン原料として、上記のようにできるだけ少量の使用にとどめることが好ましい。

【0011】金は発色材料であり、その量が少なすぎると、十分な着色が得られず、その量が多すぎると金微粒子が膜中に均一に分散することが困難となって膜の表面に浮いてきて着色に寄与しなくなり、また膜の耐久性が

低下する。従って、膜中、ならびに着色膜被覆液の金属酸化物および金属成分の合計量中の金の含有量は6~25重量%が好ましく、より好ましくは7~22重量%である。

【0012】この金微粒子原料としては、塩化金酸、塩化金酸ナトリウム等を使用することができるが、安定で可溶性である点で塩化金酸が最も好ましい。これらの金化合物以外に、金微粒子そのものを用いることができ、例えば特開平3-34211号公報に開示されているようなガス中蒸発法と呼ばれる方法によって製造することができる。

【0013】前記着色膜被覆液を基材表面に塗布した後に、熱処理過程において、シリカマトリックスが形成されるとともに、塩化金酸が熱分解して金微粒子が形成されるが酸化チタン微粒子の含有量を調節することにより発色を変えることができる。

【0014】前記着色膜被覆液の組成において、酸化チタンの含有量を同じに保った場合に、チタンアルコキシドに代えて酸化チタン微粒子の添加によって、なぜ発色が変化するかという理由については次のように推察される。すなわち、前記着色膜の吸収スペクトルから判断して酸化チタン微粒子の含有量を増加していくに従って長波長の吸収ピークの高さが大きくなっていき、また光吸収ピークの波長が長波長側に移動するのがわかる。つまり、膜中で微粒子の酸化チタンは存在せず非微粒子の酸化チタンのみが存在する場合は、非微粒子の酸化チタンはシリカと共同してマトリックスを形成し、従って非微粒子の酸化チタンは膜内部に均一に存在している。しかし微粒子の酸化チタンが存在すると、その酸化チタン微粒子は、金微粒子との相互作用により、金微粒子の近くに偏在するようになるかまたは金微粒子と結合して複合微粒子を形成するかして、膜内で不均一な分布を示すと考えられる。エネルギー分散型X線分光分析器(EDX)を装着した透過型電子顕微鏡(TEM)で膜中の微粒子を観察して、微粒子のEDXスペクトルを測定すると、膜中に同量の酸化チタンが含有されていても、酸化チタン微粒子を使用しない、赤色系の透過色調を示す膜内の微粒子からは、金(au)のみが検出されるの対して、酸化チタン原料として酸化チタン微粒子を使用して青色の透過色調を示す膜内の微粒子からは金(Au)およびチタン(Ti)が検出されることから上記のように推定される。従って金微粒子は酸化チタンの濃度の大きい媒体（これは膜の屈折率よりも高い値を示す）で囲まれることになり、金微粒子の表面プラズモンによる光吸収は、あたかも金微粒子が実際の膜の屈折率よりも高い屈折率の膜の内部に分散しているかのような様相を示し、光吸収ピークの長波長側への移動値が非常に大きくなると考えられる。それに反して、チタンアルコキシドの添加量を増加させた場合には、光吸収ピークの波長は大きい方に移動するものの、それは膜の屈折率の増加に

よるものであって、その移動する値は酸化チタン微粒子に比して小さい。以上のことから、これらの微粒子の存在比率によって発色が大きく変化していくものと考えられる。

【0015】本発明で、着色膜を形成する酸化珪素の原料としては、ゾルゲル法により透明で強い膜を形成でき、安定性に優れるもの、すなわち加水分解・重縮合することができる珪素化合物その他を用いることができ、以下に具体的に述べる。

【0016】酸化珪素の原料である有機珪素化合物としては、珪素のアルコキシドが好適で、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシランが挙げられる。またこれらの縮合体 ($n \geq 2$ 、ただし n は縮合度を表す)、もしくは縮合体の混合物も好便に用いられる。例えば縮合体としては、ヘキサエトキシジシロキサン ($n=2$)、オクタエトキシトリシロキサン ($n=3$)、デカエトキシテトラシロキサン ($n=4$)、エトキシポリシロキサン ($n \geq 5$) などが使用できる。単量体 ($n=1$) と縮合体 ($n \geq 2$) の混合物からなる「エチルシリケート40」(商品名、コロコート社製)〔組成は、J. Cihlar の文献、Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 70 (1993年) 253頁から268頁に記載されており、重量分率で単量体 ($n=1$): 12.8重量%、2量体 ($n=2$): 10.2重量%、3量体 ($n=3$): 12.0重量%、4量体 ($n=4$): 7.0重量%、多量体 ($n \geq 5$): 56.2重量%、エタノール: 1.8重量%〕である〕などが好適に使用できる。

【0017】また上記化合物のアルコキシ基の一部が、アルキル基その他の炭化水素基と置換されたアルキルトリアルコキシシランなども使用可能である。例えば、アルコキシ基がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基などの直鎖状、あるいは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、 α -メタクリロキシプロピル基、 α -アクリロキシプロピル基などのようなアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基、ベンジル、フェネチル基などのアラール基または γ -メルカプトプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -アミノプロピル基などに置換されたものが例示できる。珪素のアルコキシド以外にも酸化珪素微粒子、例えば日産化学工業株式会社製シリカゾルである「スノーテックス-O」など、も使用することができる。

【0018】本発明で使用する酸化チタン原料としての酸化チタン微粒子は、例えば石原産業株式会社製光触媒酸化チタン微粒子(商品名「STS-01」(粒径(X線粒径)7nm)、「STS-02」(粒径(X線粒径)7nm)、「CS-N」)、多木化学株式会社製チ

タニアゾル「M-6」(結晶子サイズ5nm)などの市販水分散ゾルの他、石原産業株式会社製「ST-KO1」, 「ST-KO3」のような、バインダーを含んだ市販水アルコール混合溶剤分散チタニアゾルなどが挙げられる。

【0019】酸化チタン原料として、前述のように、その全量に酸化チタン微粒子を用いることが最も好ましいが、その50重量%未満であれば、酸化チタン微粒子以外の酸化チタン原料、例えば、チタンアルコキシド等のチタンの有機化合物を使用することができる。

【0020】本発明における着色膜は、上記酸化珪素、酸化チタン、金を主成分とするが、これらの成分以外に酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化ホウ素、酸化タンタル、酸化タングステン等を少量、例えばこれら合計で15重量%以下、好ましくは10重量%以下、含有してもよい。着色膜被覆液は酸化珪素原料、酸化チタン原料、および金微粒子原料の他に上記酸化物を構成する金属の化合物を、これら合計で、金属酸化物で表して、15重量%以下、好ましくは10重量%以下、含有してもよい。

【0021】本発明の着色膜被覆液は、上記各原料をそれぞれ溶媒に溶解しておき、それらを所定の割合で混合することにより得られる。本発明において珪素アルコキシドを用いる場合、その加水分解触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸類、酢酸、しゅう酸、蟻酸、プロピオン酸、 p -トルエンスルホン酸などの有機酸類が用いられる。

【0022】本発明で使用される上記溶媒は被膜形成方法に依存する。例えば、グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法の有機溶剤は蒸発速度の遅い溶媒が好適である。これは、蒸発速度が速い溶媒では、十分にレベリングが行われないうちに、溶媒が蒸発してしまうためである。溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルのそれを100とした相対蒸発速度指数で、一般的に評価されている。この値が40以下の溶媒は、きわめて遅い蒸発速度をもつ溶媒として分類されており、このような溶媒が、グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法の有機溶媒として好ましい。

【0023】上記溶媒としては、例えば、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、などが挙げられる。グリコール系溶媒は塗膜のレベリング剤としても作用する。しかしそれらの中で、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール、およびジプロピレングリコールは、着色膜の透過色調を

紫、赤紫、または赤色にシフトさせる傾向があるのでその使用には注意が必要である。

【0024】本発明に使用される着色膜形成用組成物（コーティング液）の溶媒は、このような溶媒を少なくとも1種含むことが望ましいが、コーティング液の粘度、表面張力などを調節するために、上記の溶媒を複数用いても構わない。また蒸発速度が速くて100を越える相対蒸発速度を有する溶媒、例えばメタノール（610）、エタノール（340）、*n*-プロパノール（300）、のよな溶媒を、上記の40以下の相対蒸発速度指数を有する溶媒に添加してもよい。

【0025】本発明の着色膜被覆液は、後述のコーティング法により基材上に塗布され、その後、酸性雰囲気下で200～700℃の温度で5～200分間、加熱して金微粒子を析出させ、膜厚50から10000nmの薄膜が形成される。

【0026】本発明の着色膜被覆液を塗布する基材としては、ガラス基材が好適に使用され、ガラス基材として透明なソーダライム珪酸塩ガラス組成のガラス板のほかに、グリーン色に着色されたガラスや、ブロンズ色に着色されたガラスおよび紫外線吸収能をもったガラスを使用してもよい。本発明により得られる着色膜自体は、あまり大きい紫外線遮蔽性能を有しないので、ガラス基材として、370nmの波長の紫外光の透過率（T370nm）が10～50%で、可視光線透過率が70～90%、太陽光線透過率が40～85%であり、厚みが1.0mm～5.5mmの紫外線赤外線吸収ガラス板が好ましく用いられる。このように紫外線吸収ガラス板に、本発明の着色膜形成用組成物をコーティングすることにより、高い紫外線吸収能をもった着色ガラス板が得られ

る。

【0027】本発明で使用するコーティング方法としては、特に限定されるものではないが、例えばスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法等が挙げられる。グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法、スクリーン印刷法などの印刷法は、生産性が高くコーティング液組成物の使用効率がよいので好適である。

【0028】上記金微粒子の着色の要因となる表面プラズモン吸収は、従来と大きく異なりマトリックスの屈折率の値によって吸収域がシフトするのではなく酸化チタン微粒子の存在割合と金微粒子の存在割合によって発色が変化していくため、添加する酸化チタン微粒子の量を調節することによって発色を制御する。

【0029】本発明における珪素化合物、酸化チタン微粒子および塩化金酸の種類や混合割合は、溶剤および酸化チタン微粒子と金微粒子と珪素化合物の混和性や安定性、光学的には色、機械的には耐摩耗性、化学的耐久性を考慮して決定するのが好ましい。

【0030】

【発明の実施の形態】次に、本発明を具体的な実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1～17】

コーティング原液の調合

酸化珪素原料A：「エチルシリケート40」（コルコート社製）62.6g、エチルセロソルブ55.04g、0.1規定の塩酸（HCl）7.52gを取り2時間攪拌した後、メチルトリエトキシシラン14.64g、エチルセロソルブ58.26g、0.1規定の塩酸1.8gを加えさらに2時間攪拌し、酸化珪素原液Aを作製した。

【0031】酸化珪素原液B：「エチルシリケート40」50g、エチルセロソルブ44g、0.1規定の硝酸（HNO₃）6gを2時間混合攪拌し、酸化珪素原液Bを作製した。

【0032】塩化コバルト含有酸化珪素原料C：「エチルシリケート40」60.1g、エチルセロソルブ52.9g、0.1規定の硝酸 6.12gを取り2時間攪拌した後、メチルトリエトキシシラン14.06g、エチルセロソルブ12.38g、0.1規定の硝酸 1.73gを加えさらに2時間攪拌し、最後に塩化コバルト3.84gを加え、1時間攪拌して塩化コバルト含有酸化珪素原液Cを作製した。

【0033】酸化チタン原料D：テトライソプロポキシチタニウムとアセチルアセトンとをモル比1：2で混合したものを酸化チタン原料Dとした。

【0034】上記酸化珪素原料A～C、酸化チタン微粒子（石原産業製光触媒酸化チタン微粒子STS-01）、酸化チタン原料D、溶剤、塩化金酸を表1に示す量を取って混合し、コーティング液を調製した。なお、表1中、「EC」はエチルセロソルブを表している。なお、実施例13および14では溶媒としてエチレングリコール（EG）10gとエチルセロソルブ5.54gの混合液を、そして実施例15および16では溶媒としてプロピレングリコール（PG）10gとエチルセロソルブ5.54gの混合液をそれぞれ用いた。

【0035】上記作製したコーティング液を、厚み3.4mmで10cm×10cmの寸法の無着色透明ガラス基板（可視光線透過率Y_a 90.0%、太陽光線透過率T_g 81.7%、紫外線透過率T_{uv} (ISO) 55.7%、可視光線反射率 8.0%、Lab表色系で表した透過光の色度・明度 a=-1.41、b=0.32、L=95.1）上にグラビアコーティング装置でコーティングした。風乾後に、表2に示す温度で熱処理し、金微粒子を生成させ、着色膜をもつガラス板を得た。着色膜の組成・屈折率・膜厚、着色膜付きガラス板の可視光線透過率（Y_a）、太陽光線透過率（T_g）、紫外線透過率（T_{uv}）、可視光線反射率、色（透過光）等の特性を表3～5に示す。なお、膜厚は触針計を用いて測定した。また可視光線透過率、太陽光線透過率および可視光線反射率はJIS R 3106により、紫

外線透過率はISO規格9050により、透過色度および反射色度はJIS Z 8729によりそれぞれ測定した。また膜の屈折率は金微粒子を含まないマトリックスの値である。得られた着色膜は耐薬品性、耐摩耗性につ*

* いて良好な結果を示した。

【0036】

【表1】

実施例 番号	酸化珪素原液			酸化チタン 微粒子	酸化チタン 原料D	塩化金酸	EC
A	B	C					
1	26.3g	0	0	2.66g	0	1.6g	19.4g
2	26.3g	0	0	2.66g	0	1.6g	19.4g
3	0	20.0g	0	2.66g	0	1.6g	25.7g
4	0	20.0g	0	2.66g	0	1.6g	25.7g
5	0	0	26.3g	2.66g	0	1.6g	19.4g
6	0	0	26.3g	2.66g	0	1.6g	19.4g
7	26.3g	0	0	0.66g	0	1.6g	21.4g
8	26.3g	0	0	0.66g	0	1.6g	21.4g
9	26.3g	0	0	5.29g	0	1.6g	16.8g
10	26.3g	0	0	5.29g	0	1.6g	16.8g
11	26.3g	0	0	2.66g	2.42g	1.6g	17.0g
12	26.3g	0	0	2.66g	2.42g	1.6g	17.0g
13	21.1g	0	0	2.13g	0	1.3g	5.5g+EG10g
14	21.1g	0	0	2.13g	0	1.3g	5.5g+EG10g
15	21.1g	0	0	2.13g	0	1.3g	5.5g+PG10g
16	21.1g	0	0	2.13g	0	1.3g	5.5g+PG10g
17	21.4g	0	0	3.00g	0	1.6g	14.0g+EG10g

【0037】

【表2】

実施例 熱処理温度

1	350℃
2	650℃
3	350℃
4	650℃
5	350℃
6	650℃
7	350℃
8	650℃

※9 350℃

10 650℃

11 350℃

30 12 650℃

13 350℃

14 650℃

15 350℃

16 650℃

17 650℃

【0038】

【表3】

※

実施例 番号	膜組成 (酸化物換算重量%)				屈折率	膜厚 (nm)
	SiO ₂	TiO ₂	CoO	Au		
1	71.8	14.4	0	13.8	1.56	150
2	71.8	14.4	0	13.8	1.56	130
3	71.8	14.4	0	13.8	1.56	155
4	71.8	14.4	0	13.8	1.56	135
5	68.4	14.4	3.4	13.8	1.58	160
6	68.4	14.4	3.4	13.8	1.58	138
7	82.2	4.0	0	13.8	1.49	165

(7)

特開2000-272935

	1 1				1 2
8	82.2	4.0	0	13.8 1.49	130
9	61.2	25.0	0	13.8 1.63	140
10	61.2	25.0	0	13.8 1.63	125
11	67.0	20.1	0	12.9 1.60	145
12	67.0	20.1	0	12.9 1.60	130
13	77.4	7.7	0	14.9 1.53	130
14	77.4	7.7	0	14.9 1.53	120
15	77.4	7.7	0	14.9 1.53	135
16	77.4	7.7	0	14.9 1.53	121
17	65.8	18.2	0	16.0 1.59	120

【0039】

* * 【表4】

実施例 番号	Y a (%)	T g (%)	T uv (%)	透過色調	透過色度明度 (a/b/L)	ガラス面反射率 (%)
1	72.1	71.6	45.7	水色	-6.2/-3.0/85.9	6.8
2	67.5	71.4	43.8	青	-5.2/-5.4/83.2	7.5
3	72.7	72.2	46.0	水色	-5.8/-3.0/86.2	7.1
4	68.6	72.1	44.4	青	-4.6/-5.2/83.8	7.7
5	64.9	71.8	43.1	紫	0.9/-6.9/81.0	6.0
6	63.0	71.1	41.8	紫	2.1/-8.5/79.8	7.8
7	76.7	74.3	48.8	ブルー	-0.5/-1.9/87.8	6.8
8	74.6	74.7	47.8	ブルー	1.4/-3.1/86.4	7.2
9	67.2	70.6	43.4	青緑	-7.0/-4.9/83.2	6.4
10	62.7	70.5	42.0	青緑	-5.1/-7.3/80.4	5.8
11	66.6	73.3	44.0	紫	5.3/-6.4/81.5	6.1
12	61.9	71.2	41.7	紫	5.2/-9.2/78.8	6.7
13	70.7	72.2	46.3	青緑	-6.6/-4.0/85.2	6.4
14	64.9	72.6	43.7	青	-0.9/-7.9/81.3	6.1
15	68.2	72.7	45.7	青緑	-6.3/-5.5/83.8	6.0
16	63.7	72.0	42.7	青	-0.9/-8.1/80.5	6.5
16	68.1	69.3	43.6	青緑	-6.2/-4.6/83.6	6.7

【0040】

※ ※ 【表5】

実施例 番号	ガラス面 反射色度 (a/b)	膜面反射率 (%)	膜面 反射色度 (a/b)	吸収ピーク波長 (nm)
1	-0.2/ 2.4	5.3	-2.7/-0.7	656
2	-0.1/ 2	5.4	0.3/-1.9	622
3	-0.3/ 2.2	5.6	-2.5/-0.9	656
4	0.0/ 1.8	5.7	1.2/-1.8	620
5	2.3/-2.2	5.6	2.2/-3.4	580
6	3.6/ 0.4	5.9	4.1/-2.6	574
7	0.4/ 2.0	6.3	0.9/-2.1	540
8	-0.2/ 0.7	5.6	1.3/-1.5	540
9	-2.0/-2.6	5.7	-1.6/-1.1	650
10	0.7/-5.0	6.3	0.4/-4.3	610

13				14
11	1.4/-2.5	6.1	-0.4/ 1.0	560
12	2.1/-0.9	5.8	4.6/-4.4	570
13	-0.1/-1.8	6.2	-1.5/-2.1	648
14	2.6/-2.9	6.9	0.9/-0.3	592
15	0.3/-3.5	6.0	-0.6/-2.0	628
16	0.8/-1.0	5.6	1.4/-3.8	592
17	-0.4/ 2.4	5.1	-0.3/-0.6	642

【0041】〔比較例1～8〕実施例に示した酸化珪素原料A～C、酸化チタン原料D、各種溶剤、塩化金酸を表6に示す量を取って混合し、コーティング液を調製した。

【0042】上記作製したコーティング液を、実施例で使用了のものと同じ無着色透明ガラス基板上にグラビアコーティング装置でコーティングした。風乾後に、表7に示す温度で熱処理し、金微粒子を生成させ、着色膜をもつガラス板を得た。着色膜の組成・屈折率・膜厚、着色膜付きガラス板の可視光線透過率(Ya)、太陽光線透過率(Tg)、紫外線透過率(Tuv)、可視光線反射率、色(透過光)等の特性を表8～10に示す。

【0043】得られた各実施例の透過色調に着目すると、マトリックスの屈折率が低いにも関わらず、比較例よりもかなり青緑成分が増加していることがわかる。実施例7、8、9、10、11および12について、波長290～800nmの光に対する光透過率の分布を図1および図2に示す。また同じ膜組成を有する実施例17と比較例8とについて同様に波長300～800nmの光に対する光透過率の分布を図3に示す。各図中で分布曲線に付した数字は実施例または比較例の番号である。図3から、酸化チタン原料がチタンアルコキシド(比較*30

*例8)から酸化チタン微粒子(実施例17)に変更されることにより、光吸収のピークが長波長側にシフトすることがわかる。なお、実施例11および12は、いずれも膜中に、酸化チタン微粒子から由来する酸化チタンを13.4重量%、酸化チタン原料Dから由来する酸化チタンを6.7重量%含有していた。

【0044】比較例では酸化チタンを添加しているにもかかわらず、透過色調すなわち金微粒子の発色はマトリックスの屈折率を反映した色調を呈しており、実施例で示した効果は出ていないことがわかる。比較例7は酸化チタン含有量を増加させて、青緑色の透過色調を得ているが、比較例7を、これとほぼ同じ青緑色の透過色調の実施例2と比較すると、比較例7の可視光ガラス面反射率および可視光膜面反射率はそれぞれ、15.6%および19.1%であるに対して実施例2の可視光ガラス面反射率および可視光膜面反射率はそれぞれ、7.5%および5.4%である。このように本発明によれば可視光反射率の小さな、青緑色系の透過色調を有する着色膜被覆ガラス板が得られることがわかる。

【0045】

【表6】

比較例 番号	酸化珪素原液			酸化チタン原料D	塩化金酸	EC
	A	B	C			
1	26.3g	0	0	4.85g	1.6g	17.3g
2	26.3g	0	0	4.85g	1.6g	17.3g
3	0	20.0g	0	4.85g	1.6g	23.6g
4	0	20.0g	0	4.85g	1.6g	23.6g
5	0	0	26.3g	4.85g	1.6g	17.3g
6	0	0	26.3g	4.85g	1.6g	17.3g
7	0	4.2g	0	11.29g	1.0g	33.5g
8	21.4g	0	0	5.45g	1.6g	11.1g+EG10g

【0046】

【表7】

15
=====

16

*【表8】

比較例	熱処理温度
1	350℃
2	650℃
3	350℃
4	650℃
5	350℃
6	650℃
7	650℃
8	650℃

=====

10

【0047】

*

比較例	膜組成（酸化物換算重量％）				屈折率	膜厚 (nm)
番号	SiO ₂	TiO ₂	CoO	Au		
1	71.8	14.4	0	13.8	1.56	170
2	71.8	14.4	0	13.8	1.56	155
3	71.8	14.4	0	13.8	1.56	180
4	71.8	14.4	0	13.8	1.56	168
5	68.4	14.4	3.4	13.8	1.58	160
6	68.4	14.4	3.4	13.8	1.58	130
7	21.4	62.6	0	16.0	1.96	95
8	65.8	18.2	0	16.0	1.59	120

=====

【0048】

※ ※【表9】

比較例	Y a	T g	T uv	透過色調	透過色度明度	ガラス面反射率
番号	(%)	(%)	(%)		(a/b/L)	(%)
1	76.3	77.2	52.3	赤色	7.6/-2.4/86.7	7.4
2	74.9	76.7	51.8	赤色	8.7/-3.2/85.8	7.5
3	78.1	77.8	53.1	赤色	6.1/-1.9/87.8	7.5
4	76.0	77.1	52.2	赤色	7.8/-3.0/86.5	7.6
5	74.9	76.3	51.3	ピンク	7.9/-4.8/85.1	7.3
6	71.6	75.8	49.8	濃ピンク	7.6/-6.5/82.8	8.5
7	58.5	66.8	33.4	青緑	-6.3/-6.1/77.7	15.6
8	64.7	71.5	42.3	ピンク	14.3/-7.8/79.3	10.4

=====

【0049】

★ ★【表10】

比較例	ガラス面 反射色度	膜面 膜面反射率	膜面 反射色度	吸収ピーク波長
番号	(a/b)	(%)	(a/b)	(nm)
1	1.0/ 0.8	6.8	2.7/ 0.7	542
2	-0.1/ 1.5	6.5	0.3/ 1.0	544
3	-0.5/ 2.1	6.7	1.6/ 0.9	540
4	0.3/ 0.7	6.3	0.5/-1.2	546

	17			18
5	3.2/ 2.1	7.5	2.8/-1.6	550
6	3.8/ 1.5	7.8	3.6/-2.3	556
7	6.8/-7.3	19.1	6.3/-4.2	620
8	4.3/ 4.8	10.1	6.6/ 6.1	545

【0050】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、金微粒子を含有するシリカ-チタニア系着色膜被覆ガラス物品を製造する方法において、酸化チタンに換算して、前記酸化チタン原料の少なくとも50重量%として酸化チタン微粒子を用いることにより、赤紫～紫～青緑系の透過色調を有し、しかも可視光反射率、特に膜面の可視光反射*

*率が小さな着色膜被覆ガラス板が得られる。

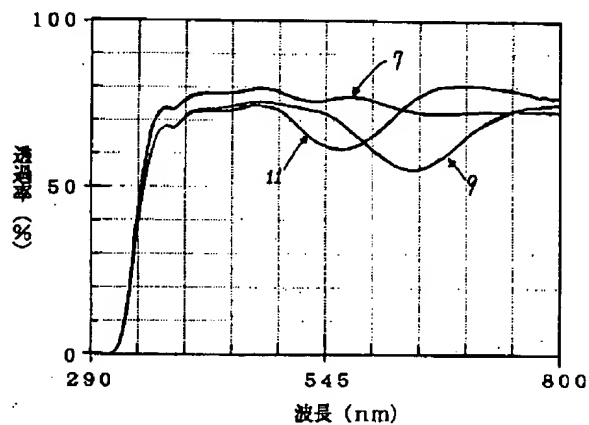
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の光透過率分布を示すグラフ。

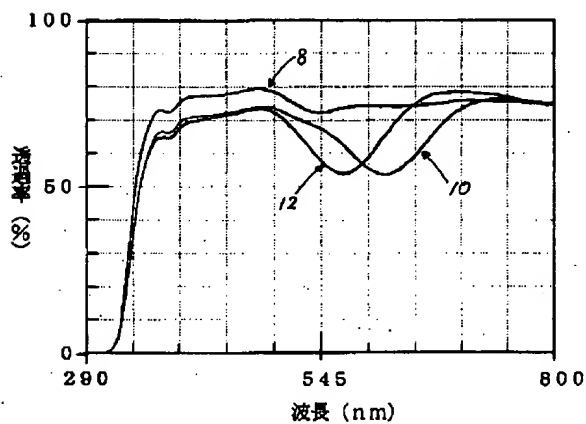
【図2】本発明の他の実施例の光透過率分布を示すグラフ。

【図3】本発明の実施例と比較例の光透過率分布を対比して示すグラフ。

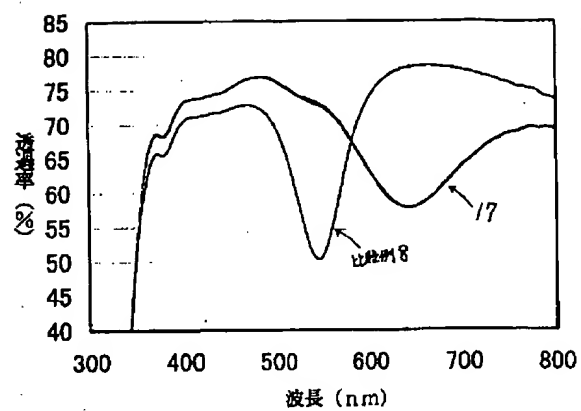
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 辻野 敏文
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AA11 AC08 EA02 EA03
EA04 EA05 EA07 EA18 EB05